



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 D21H 17/26	A1	(11) 国際公開番号 WO97/16597 (43) 国際公開日 1997年5月9日 (09.05.97)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03213</p> <p>(22) 国際出願日 1996年11月1日 (01.11.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/285479 1995年11月2日 (02.11.95) JP 特願平7/285480 1995年11月2日 (02.11.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ユニ・チャーム株式会社(UNI-CHARM CO., LTD.)(JP/JP) 〒799-01 愛媛県川之江市金生町下分182番地 Ehime, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 竹内直人(TAKEUCHI, Naohito)(JP/JP) 〒799-07 愛媛県宇摩郡土居町大字土居字三月田612番地1 Ehime, (JP) 物部昌徳(MONOBE, Masanori)(JP/JP) 〒436 静岡県掛川市亀の甲2丁目2番11号-711 Shizuoka, (JP) 奥田俊之(OKUDA, Toshiyuki)(JP/JP) 〒769-16 香川県三豊郡豊浜町和田浜761番地2-705 Kagawa, (JP)</p>		<p>大久保俊哉(OKUBO, Toshiya)(JP/JP) 〒436 静岡県掛川市亀の甲2丁目5番2号-312 Shizuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 白浜吉治(SHIRAHAMA, Yoshiharu) 〒105 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, KR, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PREPARING HYDROLYZABLE SHEET</p> <p>(54)発明の名称 水解シートの製造方法</p> <p>(57) Abstract A process for preparing a hydrolyzable sheet which is usable as wet wipes and has improved wet strength and dispersibility in water. The process comprises the step of making a hydrolyzable sheet from a mixture of lowly water-swellaable or water-insoluble carboxymethylcellulose having a degree of substitution (D.S.) of 0.30 to 0.60 and a pH of at least 5.0 and/or salts thereof with water-dispersible fibers, and chlorine is added to the mixture before or after the sheet-making step.</p>		

(57) 要約

ウェットワイプスとして使用可能な水解シートの湿潤強度と水に対する分散性を向上させるための該水解シートの製造方法である。

置換度 (D. S.) = 0.30 ~ 0.60 および pH ≥ 5.0 を有する低い膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる混合物が抄造工程を経て水解シートとなる該シートの製造工程において、抄造工程前後のいずれかに前記混合物に塩基が添加される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

水解シートの製造方法

技術分野

この発明は、水に対して分散または溶解する水解性のシート状物に関する。

背景技術

従来、手を拭いたり、家庭の器物を拭いたりするために使用するウェットワイプスは周知である。また、水洗トイレ等の水中に投ずると分散または溶解してそのまま流し去ることが可能なウェットワイプスに代表される水分散性または水解性のシート状物も周知である。ここでいう水分散性と水解性とは同義であって、そのような性質を有するウェットワイプスには、湿潤状態で使用するときの高い強度と、大量の水の中へ投じたときの速やかな分散性が求められる。これら強度と分散性とを両立させるために、特開平1-168999号公報では水不溶性のカルボキシメチルセルロースのナトリウム／カルシウム塩、または、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を使用している。特公昭48-27605号公報には、水不溶性カルボキシメチルセルロースを使用して抄造した湿紙にアルカリ金属水溶液をスプレーする製紙方法が開示されている。特開平3-167400号公報では、水不溶性カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を紙料に混合して抄造している。また、特開平5-25792号公報では、紙料にカルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を混合して抄造した紙に多価金属イオンを含有する含水有機溶媒を含浸させている。

前記従来技術においてバインダーとして使用されるカルボキシメチルセルロースとその塩は、一般に置換度(D.S.)、

pHが高くなるに伴い水不溶性から膨潤性へと変化し、さらに水溶性となる。これらカルボキシメチルセルロースやその塩をバインダーにしてシートを抄造する場合に、バインダーの膨潤性が高ければ繊維との均一な混合が難しくなり、また水溶性であれば抄造したシートに対する付着量が少量でバインダーの使用量に見合うほどシートの強度が向上しないということがある。また、抄造したシートに後からバインダーをスプレーで付着させる工程では、カルボキシメチルセルロースやその塩の膨潤性が高いと、その水溶液の粘度が高くなり、均一なスプレーが難しくなる。

そこで、この発明では、ウェットワイプス等として使用可能な水解シートの製造方法において、所要量のカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩を効率よくシートに付着させることを課題にしている。

発明の開示

前記課題を解決するために、この発明が前提とするのは、カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる水解シートの製造方法である。

かかる前提において、この発明が特徴とするところは、置換度(D.S.) = 0.30 ~ 0.60, pH \geq 5.0を有する水膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる混合物が抄造工程を経て前記水解シートとなる製造工程の前記抄紙工程前後いずれかにおいて前記混合物に塩基が添加されることにある。

この発明の好ましい実施態様において、前記塩基は炭酸ナトリウムである。また、この発明に係る製造方法には、前記水解

シートにウェットワイプス用薬液の含浸工程が含まれることもある。

発明を実施するための最良の形態

5 この発明に係る製造方法において使用する原料には、カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩とともにシート化することが可能な水分散性繊維が含まれる。その繊維には、パ
10 ルプ繊維を使用することが好ましいが、それに限らずリネン、ウール等の天然繊維やレーヨン繊維等の再生繊維、アセテート等の半合成繊維、ナイロン、ポリエステル等の合成繊維を使用
15 することもできる。これら繊維に対して、 $D.S. = 0.30 \sim 0.60$, $pH \geq 5.0$ を有する低い水膨潤性ないし水不溶性のカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩をバインダーとして使用する。かかるバインダーを高い水膨潤性ないし水溶性のものに変化させるために、バインダーに対して塩基
20 が添加される。その塩基には、どのようなものでも使用可能であるが、好ましくは炭酸ナトリウムを使用する。繊維とバインダーとの混合物をシート化するには、周知の抄紙技術を利用することが好ましい。その他に湿式もしくは乾式の不織布製造技術、高圧噴射水流（ウォータージェット）を利用する不織布製造技術等を利用することもできる。バインダーに対する塩基の添加は、抄造工程の前後いずれの段階でもよい。抄造工程それ自体は、これら前後のいずれかに含まれると考えることができる。
25 この発明を実施例に基づいて詳細に説明すると、以下のとおりである。

実施例 1 ～ 5

製紙用針葉樹パルプ（NBKP）とカルボキシメチルセルロー

スおよび／またはその塩とを水道水に混合、分散した液に所要量の炭酸ナトリウムを添加溶解して紙料とした。これを静置した後、小型試験抄造機で抄造し、得られた湿紙を回転ドラム型乾燥機を使用して 110°C で 90 秒間乾燥し、坪量 40 g/m^2 の乾燥シートを得た。ウェットワイプス用薬液としてプロピレングリコール／塩化カルシウム／イオン交換水 = 30 / 0.5 / 69.5 (重量比) の混合液を、このシートにその重量の 2.5 倍量だけスプレーで含浸させ、さらに 20°C で 24 時間静置して、ウェットワイプスを得た。このウェットワイプスについて、下記測定条件下での水分散性と湿潤引張強度とを評価し、抄造過程での諸条件がそれらの特性に与える影響を確認した。評価の結果は表 1 のとおりである。また、一連の実施例と比較例との関係は、下記のとおりである。

(1) 実施例 1 と比較例 1

カルボキシメチルセルローズおよび／またはその塩の乾燥重量に対する炭酸ナトリウムの添加量 (重量%) の影響を示す。

(2) 実施例 2 と比較例 2

カルボキシメチルセルローズおよび／またはその塩の置換度 (D. S.) と pH の影響を示す。

(3) 実施例 3 と比較例 3

紙料中のパルプとカルボキシメチルセルローズおよび／またはその塩との合計量 (重量%) の影響を示す。

(4) 実施例 4 と比較例 4

炭酸ナトリウム添加後の静置時間の影響を示す。

(5) 実施例 5 と比較例 5

パルプとカルボキシメチルセルローズおよび／またはその塩との混合比の影響を示す。

水分散性の評価

10 cm × 10 cm のウェットワイプス試片を、イオン交換水 300 ml を入れた 300 ml ガラスビーカーに投入してマグネチックスタラーで攪拌（回転数 600 rpm）し、ウェットワイプスの分散状態を経時的に観察した。観察結果は次のように評価した。

A : 試片が 100 秒以内に細分化する。

B : 試片が 200 秒以内に細分化する。

C : 試片が 200 秒以内では細分化しない。

10 湿潤引張強度の評価

幅 25 mm × 長さ 150 mm のウェットワイプス試片をチャック間隔 100 mm、引張速度 100 mm/min で引っ張ったときの破断強度を測定した。破断強度が少なくとも 300 g あれば、ウェットワイプスは実用上強度不足になることがなかった。

実施例と比較例の評価結果から次のようにいうことができる。

- (1) カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩は D、
S = 0.30 ~ 0.60, pH ≥ 5.0 であることが好ましく（実施例 2）、(2) 炭酸ナトリウムの量は、カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の重量の 10 ~ 400 %
20 であることが好ましく（実施例 1）、(3) パルプとカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩との重量比は、98 : 2 ~ 55 : 45 の範囲にあることが好ましく、(4) パルプとカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩とが占める
25 紙料中の濃度は 0.5 ~ 5 重量%であることが好ましく、また、
(5) 炭酸ナトリウムを添加後の静置時間は 30 分以上であることが好ましい。

【表 1】

試験 No.	パルプ/CMC 混合比	CMC		紙料中の パルプ/ CMC濃度 (%)	炭酸ナトリウ ム量 (対CMC 重量%)	紙料の静置 時間 (時間)	評価結果		備考
		D.S.	pH				水分散性	引張強度 (g/25mm幅)	
実施例1の1	87.5/12.5	0.43	6.1	1	80	2	B	466	
実施例1の2	87.5/12.5	0.43	6.1	1	160	2	A	704	
実施例1の3	87.5/12.5	0.43	6.1	1	400	2	B	737	
比較例1の1	87.5/12.5	0.43	6.1	1	2	2	C	448	
比較例1の2	87.5/12.5	0.43	6.1	1	0	2	C	326	
実施例2の1	87.5/12.5	0.58	6.0	1	80	2	A	517	
比較例2の1	87.5/12.5	0.43	4.7	1	80	2	B	195	
比較例2の2	87.5/12.5	0.88	6.9	1	80	2	A	253	
実施例3の1	87.5/12.5	0.43	6.1	3	160	2	A	589	
比較例3の1	87.5/12.5	0.43	6.1	0.04	160	2	A	271	
比較例3の2	87.5/12.5	0.43	6.1	10	160	2	-	-	抄造不能
実施例4の1	87.5/12.5	0.43	6.1	2	160	1	B	466	
比較例4の1	87.5/12.5	0.43	6.1	2	160	0.15	C	428	
実施例5の1	95/5	0.43	6.1	2	80	2	A	320	
比較例5の1	99.5/0.5	0.43	6.1	2	80	2	A	63	
比較例5の2	50/50	0.43	6.1	2	80	2	-	-	ドライヤーからの 乾燥不能

(注) CMC：カルボキシメチルセルロースおよび/またはその塩

実施例 6 および 7

製紙用針葉樹パルプ (NBKP) とカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩とを水道水に混合、分散して得られる液を原料として小型試験抄造機で抄造し、得られた湿シートに
5 カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の 2.4 ～ 8 重量％に相当する炭酸ナトリウムを含有する水溶液を湿シート乾燥重量の 2.5 倍量スプレーで含浸させた。その後、回転ドラム型乾燥機を使用して 110°C で 90 秒間乾燥し、坪量 40 g/m² の乾燥したシートを得た。ウェットワイプス用薬
10 液としてプロピレングリコール／塩化カルシウム／イオン交換水 = 30 / 0.5 / 69.5 (重量比) の混合液をこのシートにその重量の 2.5 倍量スプレーで含浸させ、さらに 20°C で 24 時間静置して、ウェットワイプスを得た。このウェットワイプスについて、前記測定条件下での水分散性と湿潤引張強度とを評価し、抄造過程の諸条件がそれらの特性に与える影響
15 を確認した。実施例と比較例との関係は、下記のとおりである。

(1) 実施例 6 と比較例 6

カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の乾燥重量に対する炭酸ナトリウムの添加量 (重量％) の影響を示す。

20 (2) 実施例 7 と比較例 7

カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の置換度 (D.S.) と pH の影響を示す。

実施例と比較例の評価結果は、表 2 のとおりである。

【表 2】

試験No.	パルプ/ CMC混合 比	CMC		炭酸ナトリウムの 量 (対CMC重量%)	評価結果	
		D.S.	pH		水分散性	引張強度 (g/25mm幅)
実施例6の1	87.5/12.5	* 0.50	7.3	2.4	A	475
実施例6の2	87.5/12.5	* 0.50	7.3	4.0	A	416
実施例6の3	87.5/12.5	* 0.50	7.3	8.0	A	380
比較例6の1	87.5/12.5	* 0.50	7.3	0.0	C	438
実施例7の1	87.5/12.5	* 0.43	6.1	8.0	A	401
実施例7の2	87.5/12.5	* 0.50	7.3	8.0	A	380
比較例7の1	87.5/12.5	** 0.64	3.9	8.0	A	133
比較例7の2	87.5/12.5	* 0.88	6.9	8.0	A	83

- 1 CMC : カルボキシメチルセルロースおよび/またはその塩
2 * : カルボキシメチルセルロースナトリウム
3 ** : 酸型カルボキシメチルセルロース

産業上の利用可能性

この発明に係る水解シートの製造方法においては、低い膨潤性または水不溶性のカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩をバインダーとして水分散性繊維と混合するから、それらの混合物から得られるシートに多量のバインダーを付着させることが容易である。かかるバインダーは、塩基の添加によって水膨潤性ないし水溶性のものに変化して、水解シートの湿潤強度の向上に寄与し、かつ、使用後の水解紙が大量の水の中へ投入されたときには速やかに溶解また膨潤して、水解シート

5

10

の迅速な分散を可能にする。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる水解シートの製造方法において、
 - 5 置換度 = 0.30 ~ 0.60 および $pH \geq 5.0$ を有する水膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる混合物が抄造工程を経て前記水解シートとなる製造工程の前記抄造工程前後いずれかに
 - 10 おいて前記混合物に塩基が添加されることを特徴とする前記製造方法。
2. 前記塩基が炭酸ナトリウムである請求項1記載の製造方法。
3. 前記水解シートに対するウェットワイプス用薬液の含浸工
15 程が含まれる請求項1または2記載の製造方法。
4. カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる水解シートの製造方法において、
 - 置換度 = 0.30 ~ 0.60 および $pH \geq 5.0$ を有する水
 - 20 膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と、水分散性繊維と、塩基とからなる混合物をシート化して前記水解シートを得ることを特徴とする前記製造方法。
5. 前記塩基が炭酸ナトリウムである請求項4記載の製造方法。
25
6. 前記水解シートにウェットワイプス用薬液を含浸させる工程が含まれる請求項4または5記載の製造方法。

7. カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる水解シートの製造方法において、

置換度 = 0.30 ~ 0.60 および $\text{pH} \geq 5.0$ を有する水膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる混合物から製造したシートに塩基を添加して前記水解シートを得ることを特徴とする前記製造方法。

8. 前記塩基が炭酸ナトリウムである請求項7記載の製造方法。

10

9. 前記水解シートに対するウェットワイプス用薬液の含浸工程が含まれる請求項7または8記載の製造方法。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ D21H17/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ D21H17/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-192991, A (Nichirin Kagaku Kogyo K.K.), July 12, 1994 (12. 07. 94) (Family: none)	1 - 6
Y	JP, 3-167400, A (Nichirin Kagaku Kogyo K.K.), July 19, 1991 (19. 07. 91) (Family: none)	1 - 9
Y	JP, 3-8897, A (Lion Corp.), January 16, 1991 (16. 01. 91) (Family: none)	7 - 9
Y	JP, 1-168999, A (Kao Corp.), July 4, 1989 (04. 07. 89) (Family: none)	3, 6, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 6, 1997 (06. 01. 97)

Date of mailing of the international search report

January 14, 1997 (14. 01. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/03213

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H17/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H17/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP. 6-192991, A (ニチリン化学工業株式会社) 12. 7月. 1994 (12. 07. 94) (ファミリーなし)	1-6
Y	JP. 3-167400, A (ニチリン化学工業株式会社) 19. 7月. 1991 (19. 07. 91) (ファミリーなし)	1-9
Y	JP. 3-8897, A (ライオン株式会社) 16. 1月. 1991 (16. 01. 91) (ファミリーなし)	7-9
Y	JP. 1-168999, A (花王株式会社) 04. 7月. 1989 (04. 07. 89) (ファミリーなし)	3, 6, 9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 97

国際調査報告の発送日

14.01.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

奥野 留香

3B

9048

電話番号 03-3581-1101 内線 3320